

AL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-302903

(43) 公開日 平成5年(1993)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/12

C 7363-2J

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-136036

(22) 出願日 平成4年(1992)4月27日

(71) 出願人 000112439

フィガロ技研株式会社

大阪府箕面市船場西1丁目5番3号

(72) 発明者 松浦 吉展

箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技  
研株式会社内

(72) 発明者 上野 博信

箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技  
研株式会社内

(72) 発明者 野村 徹

箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技  
研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 塩入 明 (外1名)

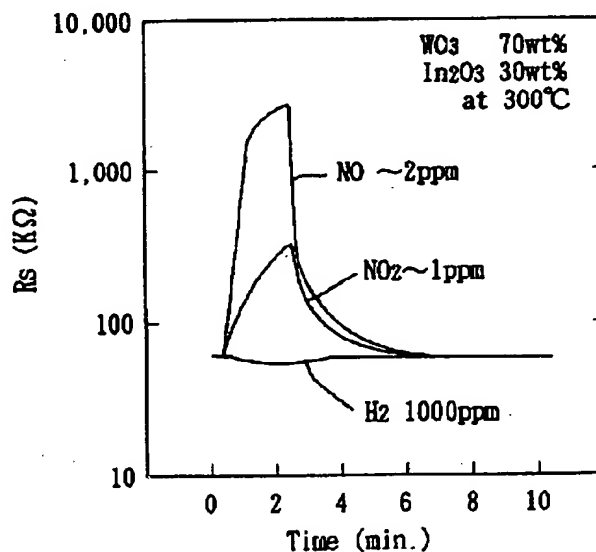
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化性ガスのセンサ

(57) 【要約】

【目的】  $\text{NO}_x$ 、オゾン等に高感度で、水素による検出精度の低下が小さく、かつ低抵抗な、酸化性ガスのセンサを提供する。

【構成】  $\text{WO}_3$  90～50重量%と  $\text{In}_2\text{O}_3$  10～50重量%の混合物を主成分とする、酸化性ガスのセンサ。 $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加は、センサの抵抗値を減少させ、かつ水素感度を低下させる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 WO<sub>3</sub> 95～50重量%とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～50重量%の混合物を主成分とする、酸化性ガスのセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】 この発明は、NO<sub>x</sub>やオゾン等の酸化性ガスのセンサに関する。

【0002】

【従来技術】 発明者らはWO<sub>3</sub>の厚膜や薄膜を用いた酸化性ガスのセンサを提案した（特開平4-65, 662号）。このセンサはNO<sub>x</sub>やオゾンを検出し、例えばディーゼル排ガス中のNO<sub>x</sub>を検出して、自動車の車室への外気導入制御に用いる。またオゾンを検出してオゾン脱臭器の制御に用いる。あるいはまたバーナーからのNO<sub>x</sub>を検出して、燃焼制御に用いる。

【0003】 次に発明者は、WO<sub>3</sub>センサの経時安定性を改善するため、あるいはNO<sub>x</sub>感度や応答速度を改善するため、ReやS, Pb, Ru等の添加物を加えることを提案した（特願平2-269764号、平成2年10月8日出願）。

【0004】 しかしながらこれらの酸化性ガスのセンサは極めて高抵抗であり、空気中でも抵抗値は1MΩ弱に達する。これらのセンサはNO<sub>x</sub>やオゾンに触れると抵抗値が増加するので、検出雰囲気中での抵抗値は数10MΩ程度にも達する。このため抵抗値の測定自体が困難である。次にWO<sub>3</sub>を用いた酸化性ガスのセンサは、エタノールやイソブタン、CO等には殆ど感度を示さない。しかしながら水素に対しては、僅かながら感度を示す。このため妨害ガスとしては水素があり、排ガス中でNO<sub>x</sub>と共存する水素、あるいはオゾン発生機でオゾンとともに発生する水素による、検出精度の低下が問題となる。

【0005】 これ以外の先行技術を示すと、特開昭56-69, 546号公報は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>60重量%～95重量%に、WO<sub>3</sub>を40～5重量%添加することを提案している。ここでのWO<sub>3</sub>添加の目的は低抵抗なIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の抵抗値を増加させることであり、これ以外の目的としてイソブタン等の可燃性ガスへの感度の向上、あるいは可燃性ガスへの濃度依存性の向上を示している。またここでの測定温度は450℃である。

【0006】

【発明の課題】 この発明の課題は、(1) 低抵抗で、(2) 水素による妨害の少ない、酸化性ガスのセンサを提供することにある。

【0007】

【発明の構成】 この発明の酸化性ガスのセンサは、WO<sub>3</sub> 95～50重量%とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～50重量%の混合物を主成分とすることを特徴とする。ここにIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の役割は、(1) WO<sub>3</sub>の抵抗値を減少させ、扱い易く

2

すること、(2) 水素感度を低下させ、ディーゼル排ガス中やオゾン発生機からのガス中で、NO<sub>x</sub>やオゾンと共存する水素の影響を小さくすること、にある。

【0008】 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加によるNO<sub>x</sub>やオゾン感度の低下は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が30重量%（WO<sub>3</sub> 70重量%）では極く小さく、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>無添加のガスセンサとほとんど同等である。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量を40重量%（WO<sub>3</sub> 60重量%）とすると、NO<sub>x</sub>やオゾン感度は僅かに減少し、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量を50重量%とすると、NO<sub>x</sub>やオゾン感度は大きく低下する。またIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量を60重量%（WO<sub>3</sub> 40重量%）とすると、感度は著しく減少する。これらのことから、センサの主成分の組成を、WO<sub>3</sub> 95～50重量%、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～50重量%とし、好ましくはWO<sub>3</sub> 90～55重量%、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10～45重量%、さらに好ましくはWO<sub>3</sub> 80～55重量%、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20～45重量%、最も好ましくはWO<sub>3</sub> 80～65重量%、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20～35重量%、とする。

【0009】 WO<sub>3</sub>は可燃性ガスへの感度が小さく、可燃性ガスでは水素感度しか問題とならない。例えばエタノールやイソブタンへの感度は元々小さい。水素感度は例えば、ディーゼル排ガス中のNO<sub>x</sub>を検出して、自動車の外気導入制御を行う際に、排ガス中に共存する水素の影響として、問題となる。同様にオゾン濃度を測定し、オゾン発生機を制御する際に問題となる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は水素感度を低下させ、かつエタノール等のガスへの感度を増加させることは無い。

【0010】 WO<sub>3</sub>は厚膜、薄膜のいずれでも用いることができるが、極めて高抵抗であり、低抵抗でかつ被毒物の蓄積の影響が少ない厚膜が好ましい。例えば自動車の外気導入制御に用いる場合、センサに蓄積するカーボン等の被毒物の影響が相対的に小さい、厚膜が好ましい。WO<sub>3</sub>の厚膜を用いる場合でも、空気中の抵抗値（例えば300℃）は1MΩ弱にも達する。酸化性ガスに触れるとセンサの抵抗値はさらに増加するので、センサ抵抗の測定が困難となる。これに対してIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると、センサの抵抗値は1/10程度に減少し、NO<sub>x</sub>やオゾン中での抵抗値の測定が容易となる。抵抗値を減少させるためには、WO<sub>3</sub>とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との重量比を95:5～50:50とし、好ましくは80:20～50:50とする。

【0011】 この発明の酸化性ガスのセンサでは、WO<sub>3</sub>とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合物を主成分とすれば良く、これ以外に経時変化の抑制等のためにRe, S, Pb, Ru等の第3成分を加えても良い。

【0012】

【実施例】 タングステン酸アンモニウムを最高温度500℃で1時間熱分解し、WO<sub>3</sub>とした。次にInCl<sub>3</sub>の水溶液をアンモニア水で中和し、得られた沈澱を乾燥後に、空気中で最高温度500℃にて1時間焼成し、I

3

$\text{In}_2\text{O}_3$  とした。 $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{WO}_3$ を所定の重量比で混合し、ボールミル中で粉碎し、有機溶媒で混練してアルミナ基板上に印刷した。印刷後に $700^\circ\text{C}$ で約30分間焼成し、 $\text{WO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物を主成分とするガスセンサを得た。アルミナ基板には、一対の電極を印刷して $\text{WO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物の抵抗値を測定できるようにし、またヒータを設けてセンサを $300^\circ\text{C}$ 程度に加熱できるようにした。印刷した $\text{WO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物膜の形状は、 $0.6\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ の長方形で、膜厚は約 $10\mu\text{m}$ である。

【0013】焼成後の $\text{WO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物膜に硝酸 $\text{Re}$ の水溶液を含浸させ、乾燥後に $650^\circ\text{C}$ で10分間熱処理して、 $\text{Re}$ の酸化物を $\text{WO}_3$ や $\text{In}_2\text{O}_3$ に担持させた。 $\text{Re}$ の添加量は、タングステン原子と $\text{In}$ 原子の合計量に対する原子比で約1atm%である。 $\text{Re}$ の添加はセンサの経時安定性を改善するため、特に添加しなくても良く、 $\text{Re}$ に替えて $\text{S}$ や $\text{Pb}$ 、 $\text{Ru}$ 等を添加しても良い。

【0014】ここでは印刷型で厚膜のセンサを示したが、 $\text{WO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ の混合物の薄膜を用いてもよく、形状は任意で、例えばあるいはアルミナパイプの表面に膜状に塗布して厚膜型のセンサとしても良い。

【0015】得られた $\text{WO}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ との混合物のガスセンサを、1週間 $300^\circ\text{C}$ に加熱し初期的な特性のドリフトを除いた後、 $\text{NO}_x$ や水素、オゾン等に対する感度を測定した。測定は組成の異なる多種類のガスセンサを試験槽内に配置し、パッチ方式でガスを注入して行った。 $\text{NO}_x$ やオゾンの濃度を正確に測定することは困難なので、 $\text{NO}_x$ やオゾンの濃度は概算値である。 $\text{NO}_x$ やオゾンの濃度変動の影響を防止するため、多種類のガスセンサを同時に試験槽内に配置し、同時に感度を測定した。この結果 $\text{NO}_x$ やオゾンの濃度は正確ではないが、全てのセンサを同じ濃度の $\text{NO}_x$ やオゾンに触れさせて抵抗値を測定した。

\*

#### $\text{WO}_3 / \text{In}_2\text{O}_3$ センサの特性

試料 No.	$\text{WO}_3 / \text{In}_2\text{O}_3$ (重量比)	抵抗値 (MΩ) (NO 2 ppm中)	NO <sub>2</sub> 感度 (約1ppm)	NO感度 (約2ppm)	水素感度 (1000ppm)
1	100 / ...	25	5	44	2
2	90 / 10	10	5	40	1.6
3	80 / 20	5	5	40	1.5
4	70 / 30	2.5	5	44	1.1
5	60 / 40	1.5	6	30	1.2
6	50 / 50	0.3	5	5	1.2
7	40 / 60	0.1	2	3	1.3

\* 感度は空気中との抵抗値の比で示し、 $\text{NO}_x$ については抵抗値の増加を感度とし、 $\text{H}_2$ では抵抗値の減少を感度とした。

\* 測定温度は $300^\circ\text{C}$ 、いずれも $(\text{W} + \text{In})$ との原子比で約1%の $\text{Re}$ を担持。

【0020】表1から明らかなように、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の添

4

\* 【0016】図1～図4に、約1ppmの $\text{NO}_2$ と、約2ppmの $\text{NO}$ 、1000ppmの水素に対する感度を示す。測定温度は $300^\circ\text{C}$ である。図1に $\text{WO}_3$  70重量%と $\text{In}_2\text{O}_3$  30重量%を主成分とするガスセンサの特性を示し、図2に $\text{WO}_3$  60重量%と $\text{In}_2\text{O}_3$  40重量%の混合物を主成分とするガスセンサの特性を示す。図3には、 $\text{WO}_3$  50重量%と $\text{In}_2\text{O}_3$  50重量%とを主成分とするガスセンサの特性を示し、図4には、 $\text{In}_2\text{O}_3$  無添加のガスセンサの特性を示す。いずれのガスセンサもタングステン原子と $\text{In}$ 原子の合計に対する原子比で約1atm%の $\text{Re}$ を添加してある。添加した $\text{Re}$ は経時変化の抑制剤で、センサの感度や抵抗値への影響は小さい。

【0017】図1～図4から明らかなように、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加によりセンサの抵抗値は減少し、 $\text{NO}$ 約2ppm中での抵抗値は、 $\text{WO}_3$ 単味での数10MΩ程度から、1MΩ程度へ減少する。この結果、センサの抵抗値を正確に測定することが可能となる。また単味の $\text{WO}_3$ では、図4に示すように水素感度がある。これはディーゼル排ガス中の $\text{NO}_x$ を検出する場合に、排ガス中の水素により検出精度が低下する原因となる。水素感度は、ボイラーからの排ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を測定する際にも問題となる。図1～図3から明らかなように、 $\text{In}_2\text{O}_3$ を添加したガスセンサでは水素感度は極めて小さく、共存水素による検出精度の低下は問題とならない。なおいずれのセンサも、エタノールやイソブタン、 $\text{CO}$ への感度は極めて小さく、検出精度には影響しない。

【0018】表1に、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加によるセンサ特性の変化を示す。なお表中の試料1と試料7は比較例で、センサの製造条件は前記のものであり、センサは図1～図4のものと共通である。

【0019】

【表1】

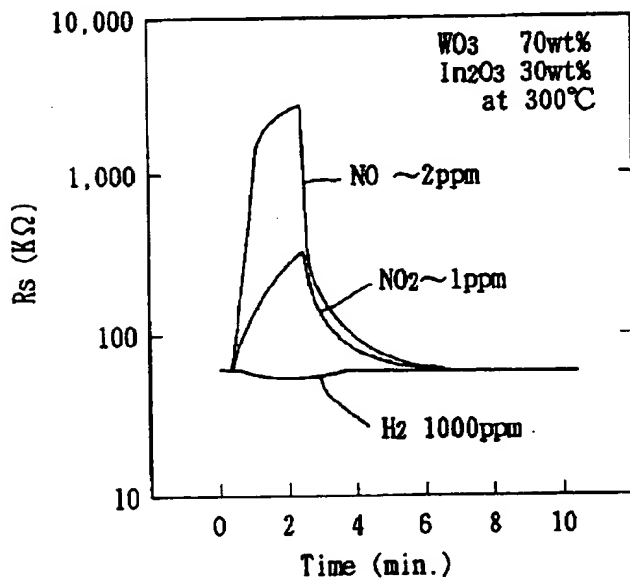
加量と共に抵抗値は減少し、 $\text{In}_2\text{O}_3$ を20重量%加えた試料3のセンサで、 $\text{NO}_2$  2ppm中での抵抗値は10MΩ以下となり、充分に実用的な範囲となる。このことから $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加量の下限を $\text{WO}_3$  95重量%に対し $\text{In}_2\text{O}_3$  5重量%、好ましくは $\text{WO}_3$  90重量%に対し $\text{In}_2\text{O}_3$  10重量%、さらに好ましくは $\text{WO}_3$

5

80重量%に対し $\text{In}_2\text{O}_3$  20重量%とした。次に $\text{NO}_2$ への感度は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加量にはあまり影響を受けず、 $\text{In}_2\text{O}_3$  50重量%までの範囲で、ほぼ一定である。しかしながら $\text{In}_2\text{O}_3$ を60重量%加えた試料7では、 $\text{NO}_2$ 感度が激減する。一方 $\text{NO}$ 感度は $\text{In}_2\text{O}_3$  30重量%までほぼ一定で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  40重量%で減少が始まり、 $\text{In}_2\text{O}_3$  50重量%では急激に減少する。このことから $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加量の上限は、 $\text{WO}_3$  50重量%以上で $\text{In}_2\text{O}_3$  50重量%以下で、好ましくは $\text{WO}_3$  55重量%以上で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  45重量%以下、さらに好ましくは $\text{WO}_3$  65重量%以上で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  35重量%以下とする。水素感度は $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加により減少し、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の含有量に対する影響は小さい。

【0021】ここでは酸化性ガスの代表である $\text{NO}_x$ に対して特性を示したが、オゾンに対してもほぼ同様の特性が得られた。オゾンに対するセンサの感度は約100℃程度で最大となったが、センサを常時100℃に保つと応答速度が徐々に低下した。そこでセンサを1分周期で温度変化させ、20秒間300℃でヒートクリーニングした後、40秒間約100℃に保ち、100℃で40秒目の特性を測定した。表1のセンサについてオゾン感度を示すと、試料1～試料5の範囲では0.1ppmのオゾンへの感度はほぼ一定で約10であり、試料6のセンサでは0.1ppmのオゾン感度は7で、試料7のセ

【図1】



6

ンサではオゾン感度は5となった。

【0022】センサの温度依存性について示す。 $\text{NO}_x$ 感度は低温側で大きくなるが、低温側では応答性能が低下した。使用温度を増すと $\text{NO}_x$ 感度は減少し、水素感度が増加した。これらのことを加味した最適動作温度は280℃～300℃であり、このことから図1～図4では300℃でのデータを示した。

【0023】

【発明の効果】この発明の酸化性ガスのセンサでは、(1) センサの抵抗値を低下させて、抵抗値の測定を容易にすると共に、(2) 水素感度を減少させて、 $\text{NO}_x$ 等と共存する水素による妨害を小さくする、ことができる。

【図面の簡単な説明】

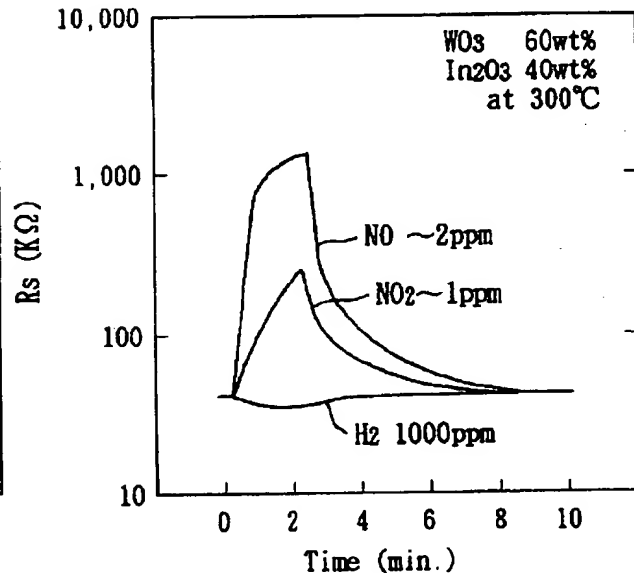
【図1】  $\text{WO}_3$  70重量%、 $\text{In}_2\text{O}_3$  30重量%の混合物を主成分とする、実施例の酸化性ガスのセンサの特性図

【図2】  $\text{WO}_3$  60重量%、 $\text{In}_2\text{O}_3$  40重量%の混合物を主成分とする、実施例の酸化性ガスのセンサの特性図

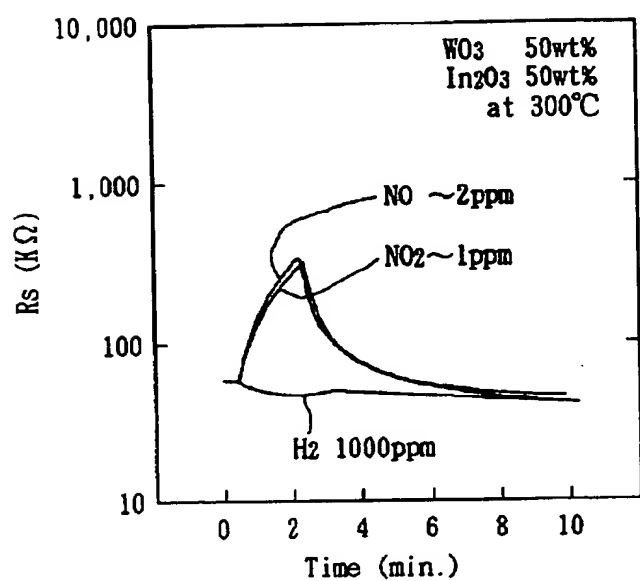
【図3】  $\text{WO}_3$  50重量%、 $\text{In}_2\text{O}_3$  50重量%の混合物を主成分とする、実施例の酸化性ガスのセンサの特性図

【図4】  $\text{WO}_3$  を主成分とし、 $\text{In}_2\text{O}_3$  無添加の、従来例の酸化性ガスのセンサの特性図

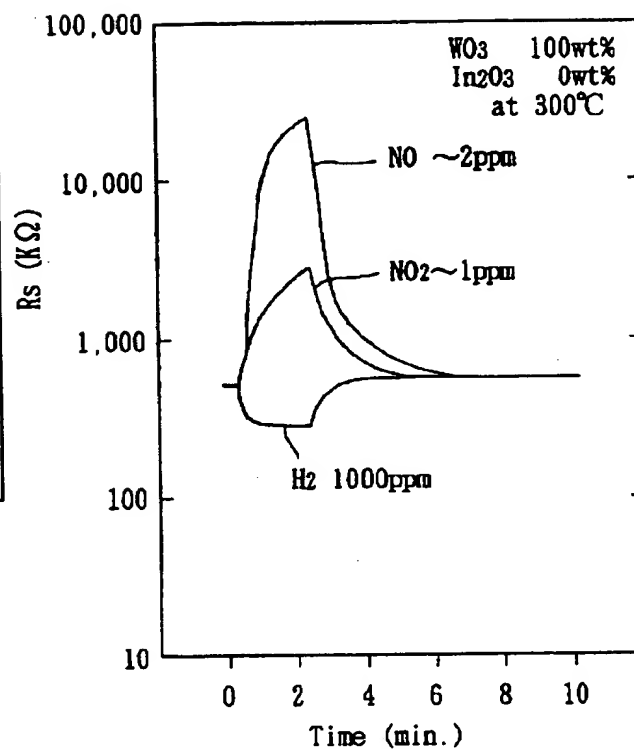
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 英美  
箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技  
研株式会社内

Laid-Open Number: 302903/1993  
Laid-Open Date: Nov. 16, 1993  
Application Number: 136036/1992  
Application Date: Apr. 27, 1992  
IPC's: G01N 27/12  
Applicant: Figaro Giken Kabushiki Kaisha  
Inventors: Y. Matsu-ura, H. Ueno, T. Nomura, and  
H. Murayama  
Title: Sensor for Oxidizing Gases

#### Abstract

[Object] To provide a sensor for oxidizing gases that is highly sensitive to  $\text{NO}_x$  and ozone, small in reduction of detection precision due to hydrogen, and low in resistance.

[Constitution] A sensor for oxidizing gases that contains a mixture of from 90 to 50 percent by weight of  $\text{WO}_3$  and from 10 to 50 percent of  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components. The addition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  causes the resistance of the sensor to decrease and the sensitivity to hydrogen to also decrease.

#### Claims

[Claim 1] A sensor for oxidizing gases containing a mixture of from 95 to 50 weight percent of  $\text{WO}_3$  and from five to 50 weight percent of  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components.

## Detailed Description of the Invention

[0001]

[Industrial Field of Application] This invention relates to a sensor for oxidizing gases such as NO<sub>x</sub> and ozone.

[0002]

[Prior Art] The present inventors have proposed a sensor for oxidizing gases where a heavy-gauge film or a thin-gauge film of WO<sub>3</sub> is used (Japanese Patent Laid-Open No. 65,662/1992). This sensor detects NO<sub>x</sub> and ozone and, for example, is used to detect NO<sub>x</sub> in the exhaust gas of a diesel to control the introduction of the open air into the inside of a car. Further, the sensor is used to detect ozone to control a deodorizer of ozone or moreover to detect NO<sub>x</sub> emitted from gas burners to control burning.

[0003] Subsequently, the inventors have proposed blending additives such as rhenium, sulfur, lead, or ruthenium in order to improve the long-term stability of the WO<sub>3</sub> sensor, to improve the sensitivity to NO<sub>x</sub>, or improve the speed of response (Japanese Patent Application No. 269764/1990; Application Date: Oct. 8, 1990).

[0004] However, these sensors for oxidizing gases show very high resistance, and the values of resistance thereof reach close to 1 MΩ in the air. Since these sensors increase in resistance in contact with NO<sub>x</sub> or ozone, the values of resistance reach about several tens of MΩ in the atmosphere

tested. Accordingly, the values of resistance are difficult just to measure. Secondly, the sensors for oxidizing gases where  $\text{WO}_3$  is used hardly have any sensitivity to ethanol, isobutane,  $\text{CO}$ , and so forth, but show a slight sensitivity to hydrogen. That is, hydrogen prevents accurate sensing. The sensors suffer from reduction in the detection precision thereof because of hydrogen that coexists with  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas and hydrogen that is generated from an ozone generator together with ozone.

[0005] In the prior art other than these, Japanese Patent Laid-Open No. 69546/1981 has proposed adding from 40 to five weight percent of  $\text{WO}_3$  to from 60 to 95 weight percent of  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Herein, an object of adding  $\text{WO}_3$  is to increase the value of resistance of lowly sensitive  $\text{In}_2\text{O}_3$ , and another object is to increase sensitivities to combustible gases such as isobutane or to increase dependence on the concentration of the combustible gases. Herein, the temperature of measurement is  $450^\circ\text{C}$ .

[0006]

[Problems of the Invention] The aim of the invention is to provide a sensor for oxidizing gases that is (1) low in resistance and (2) less affected by hydrogen.

[0007]

[Constitution of the Invention] The sensor for oxidizing gases of the invention is characterized by containing a mixture



of from 95 to 50 weight percent of  $\text{WO}_3$ , and from five to 50 weight percent of  $\text{In}_2\text{O}_3$ , as principal components. Herein, the role of  $\text{In}_2\text{O}_3$  consists in (1) decreasing the resistance of  $\text{WO}_3$ , and promoting facilitation of handling and (2) lowering the sensitivity to hydrogen and reducing an effect of hydrogen coexisting with  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas from a diesel engine or ozone generated from an ozone generator.

[0008] Reduction in the sensitivities to  $\text{NO}_x$  and ozone due to the addition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  becomes very small when the content of  $\text{In}_2\text{O}_3$  is 30 percent by weight ( $\text{WO}_3$ : 70 percent). In such case, the sensitivities to  $\text{NO}_x$  and ozone are almost the same as those of the gas sensor containing no  $\text{In}_2\text{O}_3$ .  $\text{In}_2\text{O}_3$  content of 40 percent ( $\text{WO}_3$ : 60 percent) reduces slightly the sensitivities to  $\text{NO}_x$  and ozone, and  $\text{In}_2\text{O}_3$  content of 50 percent reduces largely the sensitivities to  $\text{NO}_x$  and ozone. Furthermore,  $\text{In}_2\text{O}_3$  content of 60 percent ( $\text{WO}_3$ : 40 weight percent) reduces markedly the sensitivities. On the basis of these data, compositions of the principal components of the sensor are to be from 95 to 50 percent  $\text{WO}_3$ , and from five to 50 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$ , preferably from 90 to 55 percent  $\text{WO}_3$ , and from 10 to 45 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$ , more preferably from 80 to 55 percent  $\text{WO}_3$ , and from 20 to 45 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$ , and most preferably from 80 to 65 percent  $\text{WO}_3$ , and from 20 to 35 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

[0009]  $\text{WO}_3$  has low sensitivities to combustible gases, and only the sensitivity to hydrogen among the combustible

gases presents a problem. For example, the sensitivities to ethanol and isobutane are inherently low. The sensitivity to hydrogen introduces a problem because of the hydrogen coexisting in the exhaust gas, for example, when  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas of a diesel is detected to control the introduction of the open air into the inside of a car. A problem arises similarly when the concentration of ozone by an ozone generator is measured and controlled. The addition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  causes the sensitivity to hydrogen to reduce and does not cause the sensitivities to gases such as ethanol to increase.

[0010] Although  $\text{WO}_3$  can be used both as a heavy-gauge film and a thin-gauge film, the heavy-gauge film, which is high in resistance and upon which there is only slight effect of the poison build-up seen where there is low resistance, is preferred. For example, when the sensor is used to control the introduction of the open air into the inside of a car, the heavy-gauge film is preferred because the effect of poisons such as carbon built up on the sensor is then relatively small. However, even when the heavy-gauge film of  $\text{WO}_3$  is used, the value of resistance thereof in the air (at for example,  $300^\circ\text{C}$ ) reaches almost  $1\text{ M}\Omega$ . When the sensor touches oxidizing gases, the value of resistance of the sensor further increases, which makes it difficult to measure the resistance of the sensor. On the other hand, the addition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  causes the value of resistance of the sensor to reduce to about  $1/10$ , which

facilitates the measurement of the value of resistance in  $\text{NO}_x$  and ozone. In order to reduce the value of resistance, the weight ratio of  $\text{WO}_3$  to  $\text{In}_2\text{O}_3$  should fall in the range of from 95:5 to 50:50 and preferably from 80:20 to 50:50.

[0011] It is sufficient for the sensor for oxidizing gases of the invention to contain a mixture of  $\text{WO}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components, and a third component such as rhenium, sulfur, lead, ruthenium, and so forth can be further added thereto to inhibit the aging of the sensor.

[0012]

[Examples] Ammonium tungstate was subjected to pyrolysis at a maximum temperature of  $500^\circ\text{C}$  for one hour to prepare  $\text{WO}_3$ . Subsequently, an aqueous solution of  $\text{InCl}_3$  was neutralized with aqueous ammonia, and the resulting precipitate was dried and baked in air at a maximum temperature of  $500^\circ\text{C}$  for one hour to prepare  $\text{In}_2\text{O}_3$ .  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{WO}_3$  were mixed in specified ratios, pulverized in a ball mill, kneaded in organic solvent, and printed on alumina bases. After printing, the bases were baked at  $700^\circ\text{C}$  for about 30 minutes to prepare a gas sensor containing a mixture of  $\text{WO}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components. Pairs of electrodes were printed on the respective alumina bases so that the values of resistance of the mixtures of  $\text{WO}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  could be measured. Further, heaters were provided on the bases so as to be able to heat to about  $300^\circ\text{C}$ . The films made of the mixtures of  $\text{WO}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  printed had a rectangular shape of

0.6 mm  $\times$  1.2 mm and a thickness of about 10  $\mu$ m.

[0013] After baking, an aqueous solution of rhenium nitrate was impregnated into the films of the mixtures of  $WO_3$  and  $In_2O_3$ . After drying, the films were subjected to heat treatment at 650°C for 10 minutes to put an oxide of rhenium over the  $WO_3$  and  $In_2O_3$ . The content of rhenium was about one percent in ratio of number of atoms to the total amount of tungsten atoms and indium atoms. Rhenium is added to inhibit the aging of the sensors, but need not necessarily be added. Sulfur, lead, ruthenium, and so forth can be used in place of rhenium.

[0014] Although these sensors are of printed type and are heavy-gauge films, thin-gauge films of mixtures of  $WO_3$  and  $In_2O_3$  also can be used. The shape is arbitrary and, for example, the surfaces of alumina pipes are coated with the mixtures into films to use as heavy-gauge film-type sensors.

[0015] The resulting gas sensors of mixtures of  $WO_3$  and  $In_2O_3$  were heated at 300°C for one week to eliminate drifts of initial characteristics, and the sensitivities to  $NO_x$ , hydrogen, and ozone were then measured. For the measurement, many gas sensors having different compositions were arranged in a test chamber, and gases were introduced according to a batch system. It is difficult to measure precisely the concentrations of  $NO_x$  and ozone, and accordingly the concentrations thereof are given as approximate values. In

order to prevent change in the concentrations of  $\text{NO}_x$  and ozone from exerting an effect, many gas sensors were simultaneously arranged in the test chamber to measure the sensitivities thereof at the same time. As a result, although the concentrations of  $\text{NO}_x$  and ozone are not precise, all the sensors were able to touch the respective same concentrations of  $\text{NO}_x$  and ozone to measure the values of resistance.

[0016] In Figs 1 to 4, sensitivities to about 1 ppm of  $\text{NO}_2$ , about 2 ppm of  $\text{NO}$ , and 1000 ppm of hydrogen are shown. The measurement temperature was  $300^\circ\text{C}$ . In Fig. 1 characteristics of the gas sensor containing a mixture of 70 percent by weight of  $\text{WO}_3$  and 30 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components are shown, and in Fig. 2 those of the gas sensor containing a mixture of 60 percent  $\text{WO}_3$  and 40 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components are shown. In Fig. 3 characteristics of the gas sensor containing a mixture of 50 percent  $\text{WO}_3$  and 50 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$  as principal components are shown, and in Fig. 4 those of the gas sensor containing no  $\text{In}_2\text{O}_3$  are shown. All the gas sensors contain about one percent rhenium atoms relative to the total amount of tungsten and indium atoms. Rhenium is added as an inhibitor of aging and has only a small effect on the sensitivities or the values of resistance of the sensors.

[0017] As may be seen from Figs. 1 to 4, the addition of  $\text{In}_2\text{O}_3$  causes reduction in the values of resistance of the

sensors, and the values of resistance in about 2 ppm of NO decreases from several tens of MΩ in single substance WO<sub>3</sub> to about 1 MΩ. As a result, the value of resistance of the sensors can be measured precisely. In addition, single substance WO<sub>3</sub> has the sensitivity to hydrogen as shown in Fig. 4. In the detection of NO<sub>x</sub> in the exhaust gas from diesels, this sensitivity to hydrogen causes reduction in detection precision due to hydrogen in the exhaust gas. In the measurement of the concentration of NO<sub>x</sub> in the exhaust gas from boilers, the sensitivity to hydrogen also introduces a problem. As may be seen from Figs. 1 to 3, the gas sensors to which In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added have very low sensitivities to hydrogen, and accordingly the reduction in detection precision due to coexisting hydrogen presents no problem. Herein, all the sensors have very low sensitivities to ethanol, isobutane, and CO so that there is no effect on the detection precision.

[0018] Table 1 shows changes of the characteristics of the sensors due to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Herein, samples 1 and 7 in the table are of Comparative Examples, and the production conditions of the sensors are the same as described above, and the sensors are common to as those of Figs. 1 to 4.

[0019]

[Table 1]

Table 1: Characteristics of  $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  Sensors

Sample No.	$\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ (Weight Ratio)	Value of Resistance ( $\text{M}\Omega$ ) (in $\text{NO}_2$ ppm)	Sensitivity to $\text{NO}_2$ (about 1 ppm)	Sensitivity to NO (about 2 ppm)	Sensitivity to Hydrogen (1000 ppm)
1	100/...	25	5	44	2
2	90/10	10	5	40	1.6
3	80/20	5	5	40	1.5
4	70/30	2.5	5	44	1.1
5	60/40	1.5	6	30	1.2
6	50/50	0.3	5	5	1.2
7	40/60	0.1	2	3	1.3

\*The sensitivities are shown as ratios to values of resistance in the air; for  $\text{NO}_2$ , the increase in the value of resistance is shown as the sensitivity; and for hydrogen, decrease in the value of resistance is shown as the sensitivity.

\*The measurement temperature was  $300^\circ\text{C}$ ; about one percent rhenium by atomic ratio to W+In is placed on all samples.

[0020] As may be seen from Table 1, the value of resistance decreases with the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$  added and in the sensor of sample 3 containing 20 weight percent of  $\text{In}_2\text{O}_3$ , the value of resistance in 2 ppm of NO falls below  $10 \text{ M}\Omega$ , sufficient for practical measurement. As a result, the lower limit of the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$  is thought to be five percent by weight to 95 weight percent  $\text{WO}_3$ , preferably to be 10 to 90 percent, and more preferably to be 20 to 80 percent. The sensitivity to  $\text{NO}_2$  is not so much affected by the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$  added, and is almost constant until the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$  added reaches 50 percent by weight. However, in sample 7 with 60 weight percent of  $\text{In}_2\text{O}_3$ , the sensitivity to  $\text{NO}_2$  decreases markedly. On the other hand, the sensitivity to NO is almost constant as the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$

is added up through 30 percent, begins to decrease at 40 percent, and decreases rapidly at 50 percent. Accordingly, the upper limit of the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$  added is thought to be 50 weight percent with  $\text{WO}_3$ , 50 weight percent or more, preferably  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 45 percent or less to  $\text{WO}_3$ , 55 weight percent or more, and more preferably  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 35 weight percent or less to  $\text{WO}_3$ , 65 weight percent or more. The sensitivity to hydrogen decreases with the addition of  $\text{In}_2\text{O}_3$ , but is not so much affected by the amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$  added.

[0021] Although characteristics of the sensors in measuring  $\text{NO}_x$ , representative of oxidizing gases, have been herein shown, similar characteristics have been observed also as to ozone. Although the sensitivity of the sensors to ozone reached a maximum at about  $100^\circ\text{C}$ , the speed of response decreased gradually when the sensors were kept at  $100^\circ\text{C}$  all the time. Therefore, after the sensors were exposed to temperature change in a cycle of one minute and underwent heat cleaning at  $300^\circ\text{C}$  for 20 seconds, the sensors were kept at about  $100^\circ\text{C}$  for 40 seconds, the characteristics thereof at the 40th second at  $100^\circ\text{C}$  were checked. The sensitivities to ozone of the sensors are shown in Table 1. The sensitivities of samples 1 through 5 to 0.1 ppm of ozone were almost constant, about 10, the sensitivity of sample 6 to 0.1 ppm of ozone was 7, and the sensitivity of sample 7 to the ozone was 5.

[0022] The temperature dependence of the sensors are as



follows. Although the sensitivities to  $\text{NO}_x$  increased at low temperatures, the response decreased at low temperatures. An increase in working temperature caused reduction in the sensitivities to  $\text{NO}_x$  and increase in the sensitivities to hydrogen. Considering the above, the most suitable operating temperature was from  $280^\circ\text{C}$  to  $300^\circ\text{C}$ . Accordingly, the data at  $300^\circ\text{C}$  are shown in Figs 1 to 4.

[0023]

[Advantage of the Invention] In the sensors for oxidizing gases of the invention, (1) the values of resistance of the sensors are decreased to facilitate the measurement of the values of resistance, and simultaneously (2) the sensitivity to hydrogen is decreased to inhibit the ill effect on measurement precision due to hydrogen coexisting with  $\text{NO}_x$  etc.

#### Brief Description of the Drawings

[Fig. 1] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of an example where 70 percent  $\text{WO}_3$  by weight and 30 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$  are mixed as principal components.

[Fig. 2] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of an example where 60 percent  $\text{WO}_3$  and 40 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$  are mixed as principal components.

[Fig. 3] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of an example where 50 percent  $\text{WO}_3$  and 50 percent  $\text{In}_2\text{O}_3$  are mixed as principal components.

[Fig. 4] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of a conventional example where  $\text{WO}_3$  is contained as a principal component and no  $\text{In}_2\text{O}_3$  is contained.